

## 明 細 書

有機半導体材料、有機トランジスタ、電界効果トランジスタ、スイッチング素子及びチアゾール化合物

## 技術分野

[0001] 本発明は有機半導体材料、それを用いた有機トランジスタ及び電界効果トランジスタ、及び該有機トランジスタまたは該電界効果トランジスタを用いるスイッチング素子に関する。

## 背景技術

[0002] 情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。また、更に情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供されていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

[0003] 一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。またこうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するために、画像駆動素子としてアクティブ駆動素子(TFT素子)を用いる技術が主流になっている。例えば、通常のコンピュータディスプレイではガラス基板上にこれらTFT素子を形成し、液晶、有機EL素子等が封止されている。

[0004] ここでTFT素子には主にa-Si(アモルファスシリコン)、p-Si(ポリシリコン)などの半導体を用いることができ、これらのSi半導体(必要に応じて金属膜も)を多層化し、ソース、ドレイン、ゲート電極を基板上に順次形成していくことでTFT素子が製造される。こうしたTFT素子の製造には通常、スパッタリング、その他の真空系の製造プロセスが必要とされる。

[0005] しかしながら、このようなTFT素子の製造では真空チャンバーを含む真空系の製造プロセスを何度も繰り返して各層を形成せざるを得ず、装置コスト、ランニングコストが非常に膨大なものとなっていた。例えば、TFT素子では通常、それぞれの層の形成

のために、スパッタ、CVD、フォトリソグラフ、エッチング、洗浄等の工程を何度も繰り返す必要があり、何十もの工程を経て素子を基板上に形成している。こうした従来のSi半導体による製造方法ではディスプレイ画面の大型化のニーズに対し、真空チャンバー等の製造装置の大幅な設計変更が必要とされるなど、設備の変更が容易ではない。

[0006] また、このような従来からのSi材料を用いたTFT素子の形成には高い温度の工程が含まれるため、基板材料には工程温度に耐える材料であるという制限が加わることになる。このため実際上はガラスを用いざるをえず、先に述べた電子ペーパーあるいはデジタルペーパーといった薄型ディスプレイを、こうした従来知られたTFT素子を利用して構成した場合、そのディスプレイは重く、柔軟性に欠け、落下の衝撃で割れる可能性のある製品となってしまう。ガラス基板上にTFT素子を形成することに起因するこれらの特徴は、情報化の進展に伴う手軽な携行用薄型ディスプレイへのニーズを満たすにあたり望ましくないものである。

[0007] 一方、近年において高い電荷輸送性を有する有機化合物として、有機半導体材料の研究が精力的に進められている。これらの化合物は有機EL素子用の電荷輸送性材料のほか、例えば、非特許文献1等において論じられているような有機レーザー発振素子や、例えば非特許文献2等、多数の論文にて報告されている有機薄膜トランジスタへの応用が期待されている。これら有機半導体デバイスを実現できれば、比較的低い温度での真空ないし低圧蒸着による製造プロセスの簡易化や、更にはその分子構造を適切に改良することによって、溶液化できる半導体を得る可能性があると考えられ、有機半導体溶液をインク化することによりインクジェット方式を含む印刷法による製造も考えられる。これらの低温プロセスによる製造は、従来のSi系半導体材料については不可能と考えられてきたが、有機半導体を用いたデバイスにはその可能性があり、従って前述の基板耐熱性に関する制限が緩和され、透明樹脂基板上にも、例えば、TFT素子を形成できる可能性がある。透明樹脂基板上にTFT素子を形成し、そのTFT素子により表示材料を駆動させることができれば、ディスプレイを従来のものよりも軽く、柔軟性に富み、落としても割れない(もしくは非常に割れにくい)ディスプレイとすることができるであろう。

[0008] しかしながら、こうしたTFT素子を実現するための有機半導体としてこれまでに検討されてきたのは、ペンタセンやテトラセンといったアセン類(例えば、特許文献1参照。)、鉛フタロシアニンを含むフタロシアニン類、ペリレンやそのテトラカルボン酸誘導体といった低分子化合物(例えば、特許文献2参照。)や、 $\alpha$ -チエニールもしくはセクシチオフエンと呼ばれるチオフエン6量体を代表例とする芳香族オリゴマー(例えば、特許文献3参照。)、更にはポリチオフエン、ポリチエニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンビニレンといった共役高分子など限られた種類の化合物(例えば、非特許文献1-3参照。)でしかなく、高いキャリア移動度を示す新規な電荷輸送性材料を用いた半導体性組成物の開発が待望されていた。

[0009] また、特開2003-292588号公報、米国特許出願公開第2003/136958号明細書、同2003/160230号明細書、同2003/164495号明細書では「マイクロエレクトロニクス用の集積回路論理素子にポリマーTFTを用いると、その機械的耐久性が大きく向上し、その使用可能寿命が長くなる。しかし半導体ポリチオフエン類の多くは、周囲の酸素によって酸化的にドーピングされ、導電率が増大してしまうため空気に触れると安定ではないと考えられる。この結果、これらの材料から製造したデバイスのオフ電流は大きくなり、そのため電流オン/オフ比は小さくなる。従ってこれらの材料の多くは、材料加工とデバイス製造の間に環境酸素を排除して酸化的ドーピングを起こさない、あるいは最小とするよう厳重に注意しなければならない。この予防措置は製造コストを押し上げるため、特に大面積デバイスのための、シリコンTFT技術に代わる経済的な技術としてのある種のポリマーTFTの魅力が削がれてしまう。これら及びその他の欠点は、本発明の実施の形態において回避され、あるいは最小となる。従って、酸素に対して強い対抗性を有し、比較的高い電流オン/オフ比を示すエレクトロニックデバイスが望まれている」との記載があり、その解決手段が提案されているが、改善のレベルは満足できるものではなく、更なる改良が望まれている。

[0010] 更に、硫黄とともに5員環を完成する構造の繰り返し単位を有する導電性有機化合物が上記目的に対して適用可能なことが記載されている(例えば、特許文献4参照。))が、硫黄とともに5員環を完成するものの具体例としては、チオフエン環以外に記載されておらず、その他の構造を示唆するような記載はない。従って、本発明のチアゾ

ール骨格を有する化合物を上記目的のために利用した場合の特性の予測は全く困難であった。

- [0011] 特許文献5に、チアゾール環を有する化合物を含有する有機半導体材料が開示されているが、部分的に連続したチアゾール構造を有する化合物についての記載はなされておらず、また分子量についての記載も曖昧であり、有機半導体材料としての特性を向上させる為には、本発明で示すようなチアゾール環を含有した特定構造が必要であることを示唆する記載はない。

特許文献1:特開平5-55568号公報

特許文献2:特開平5-190877号公報

特許文献3:特開平8-264805号公報

特許文献4:特開2003-119255号公報

特許文献5:特開2004-282039号公報

非特許文献1:『サイエンス』(Science)誌289巻、599ページ(2000)

非特許文献2:『ネイチャー』(Nature)誌403巻、521ページ(2000)

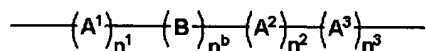
非特許文献3:『アドバンスド・マテリアル』(Advanced Material)誌、2002年、第2号、99ページ

#### 発明の開示

- [0012] 本発明の目的は、キャリア移動度が高く、保存性の優れた有機半導体材料、これを用いた有機トランジスタ、電界効果トランジスタ及びスイッチング素子を提供することである。

- [0013] 上記目的を達成するための、本発明の一つの態様は、下記一般式で表される部分構造を持つ化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料にある。

- [0014]



- [0015] (式中、Bはチアゾール環をもつユニットを表し、A1、A2はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A3は二価の連結基を表し、nbは1-20の整数を表し、n1、n2はそれぞれ独立に0-20の整数を表し、n3は0-10の整数を表す。)

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1(a)]図1(a)は有機半導体材料を用いた電解効果トランジスタの概略構成例を示す図である。

[図1(b)]図1(b)は有機半導体材料を用いた電解効果トランジスタの概略構成例を示す図である。

[図1(c)]図1(c)は有機半導体材料を用いた電解効果トランジスタの概略構成例を示す図である。

[図1(d)]図1(d)は有機半導体材料を用いた電解効果トランジスタの概略構成例を示す図である。

[図1(e)]図1(e)は有機半導体材料を用いた電解効果トランジスタの概略構成例を示す図である。

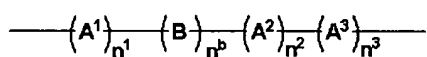
[図1(f)]図1(f)は有機半導体材料を用いた電解効果トランジスタの概略構成例を示す図である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明の上記目的は、以下の構成によって達成される。

(1) 下記一般式(10)で表される部分構造を持つ化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

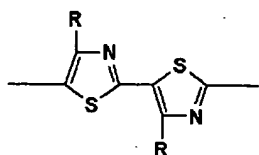
[0018] 一般式(10)



[0019] (式中、Bはチアゾール環をもつユニットを表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n^b$ は1～20の整数を表し、 $n^1$ 、 $n^2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n^3$ は0～10の整数を表す。)

(2) 一般式(10)に於いて、Bが一般式(11)で表されることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

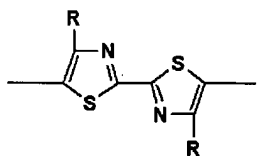
[0020] 一般式(11)



[0021] (式中、Rは水素原子または置換基を表す。)

(3) 一般式(10)に於いて、Bが一般式(12)で表されることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

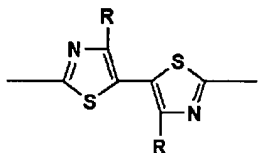
[0022] 一般式(12)



[0023] (式中、Rは水素原子または置換基を表す。)

(4) 一般式(10)に於いて、Bが一般式(13)で表されることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

[0024] 一般式(13)



[0025] (式中、Rは水素原子または置換基を表す。)

(5) 一般式(10)に於いて、Bが連続するチアゾール環を持つユニットであり、n1またはn2またはn3の少なくとも一つが1以上の整数であることを特徴とする前記(1)に記載の有機半導体材料。

(6) 前記(1)～(5)のいずれか1項に記載の有機半導体を活性層に用いることを特徴とする有機トランジスタ。

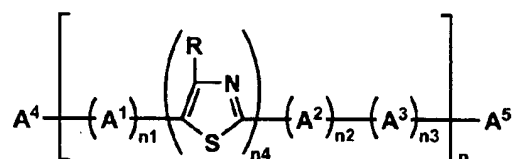
(7) 有機電荷輸送性材料と該有機電荷輸送性材料に直接または間接に接するゲート電極から構成され、該ゲート電極及び該有機電荷輸送性材料間に電圧を印加することで、該有機電荷輸送性材料中の電流を制御する電界効果トランジスタに於て、該有機電荷輸送性材料が前記(1)～(5)のいずれか1項に記載の有機半導体

材料であることを特徴とする電解効果トランジスタ。

(8) 前記(7)に記載の電界効果トランジスタを用いることを特徴とするスイッチング素子。

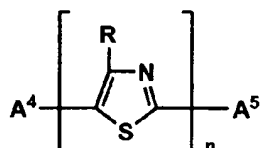
(9) 下記一般式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、または、(4-4)で表されるチアゾール骨格を有する化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

一般式(1)



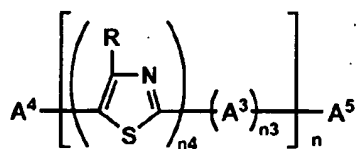
[0026] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n4$ は1～20の整数を表す。)

一般式(1-1)



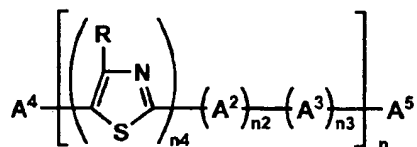
[0027] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

一般式(1-2)



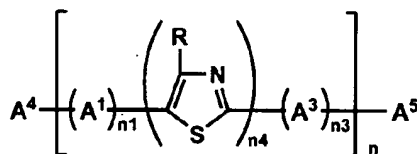
[0028] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>は置換基を表し、nは1～10の整数を表し、n<sub>3</sub>は1～10の整数を表し、n<sub>4</sub>は1～20の整数を表す。)

一般式(1-3)



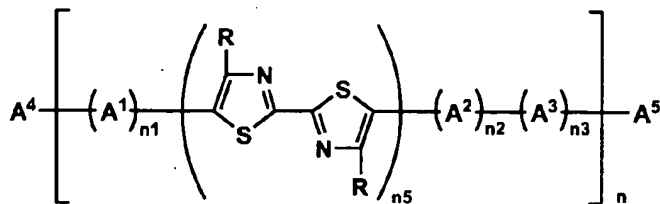
[0029] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>2</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>は置換基を表し、nは1～10の整数を表し、n<sub>2</sub>は1～20の整数を表し、n<sub>3</sub>は0～10の整数を表し、n<sub>4</sub>は1～20の整数を表す。)

一般式(1-4)



[0030] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>1</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、A<sup>4</sup>、A<sup>5</sup>は置換基を表し、nは1～10の整数を表し、n<sub>1</sub>は1～20の整数を表し、n<sub>3</sub>は0～10の整数を表し、n<sub>4</sub>は1～20の整数を表す。)

一般式(2)

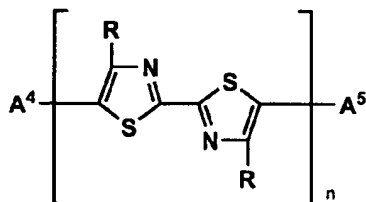


[0031] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はそれぞれ独立にアルキル基を



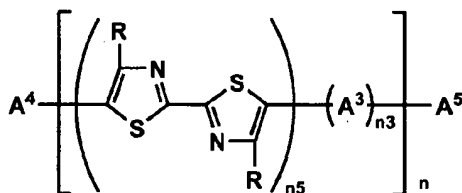
置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n_3$ は0～10の整数を表し、 $n_5$ は1～20の整数を表す。）

一般式(2-1)



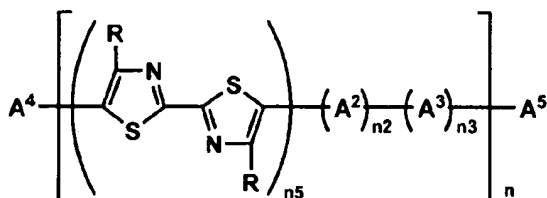
[0032] (式中、 $R$ は水素原子または置換基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

一般式(2-2)



[0033] (式中、 $R$ は水素原子または置換基を表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n_3$ は1～10の整数を表し、 $n_5$ は1～20の整数を表す。)

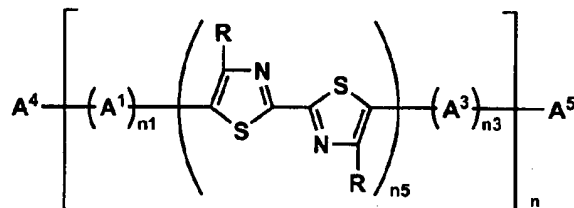
一般式(2-3)



[0034] (式中、 $R$ は水素原子または置換基を表し、 $A^2$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を

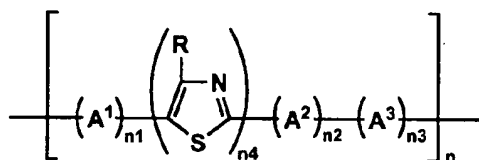
表し、 $n_2$ は1～20の整数を表し、 $n_3$ は0～10の整数を表し、 $n_5$ は1～20の整数を表す。)

一般式(2-4)



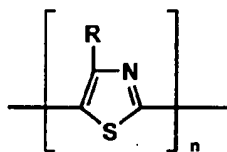
[0035] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^3$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n_1$ は1～20の整数を表し、 $n_3$ は0～10の整数を表し、 $n_5$ は1～20の整数を表す。)

一般式(3)



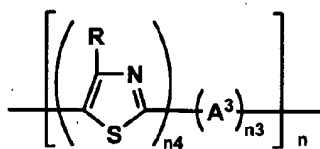
[0036] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n_1$ 、 $n_2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n_3$ は0～10の整数を表し、 $n_4$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

一般式(3-1)



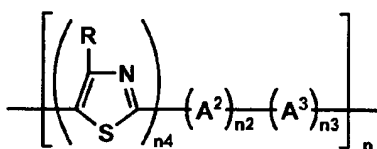
[0037] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-2)



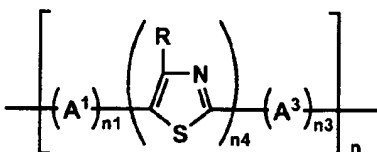
- [0038] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n<sub>3</sub>は1〜10の整数を表し、n<sub>4</sub>は1〜20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-3)



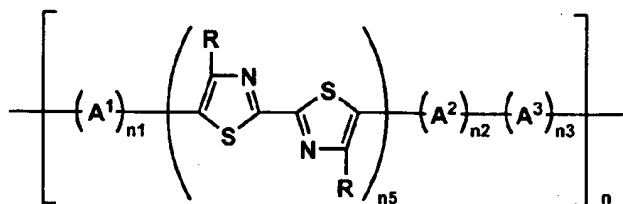
- [0039] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>2</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n<sub>2</sub>は1〜20の整数を表し、n<sub>3</sub>は0〜10の整数を表し、n<sub>4</sub>は1〜20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-4)



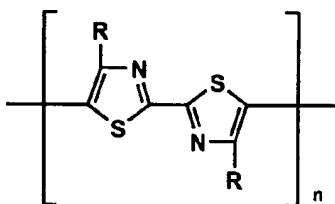
- [0040] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>1</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n<sub>1</sub>は1〜20の整数を表し、n<sub>3</sub>は0〜10の整数を表し、n<sub>4</sub>は1〜20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4)



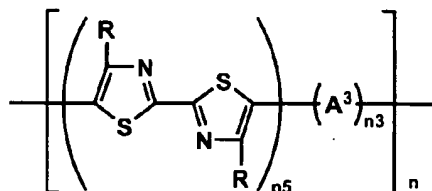
[0041] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4-1)



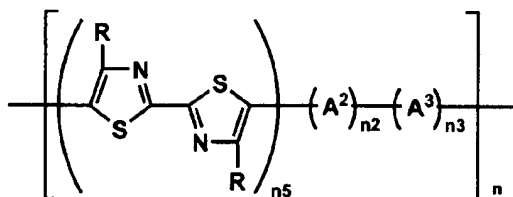
[0042] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4-2)



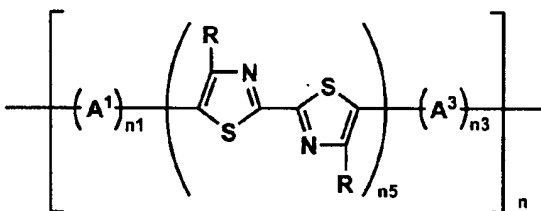
[0043] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n3$ は1～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

一般式(4-3)



[0044] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>2</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n<sub>2</sub>は1～20の整数を表し、n<sub>3</sub>は0～10の整数を表し、n<sub>5</sub>は1～20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

一般式(4-4)



[0045] (式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>1</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n<sub>1</sub>は1～20の整数を表し、n<sub>3</sub>は0～10の整数を表し、n<sub>5</sub>は1～20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

(10) 前記チアゾール骨格を有する化合物がポリマーであることを特徴とする前記(9)に記載の有機半導体材料。

(11) 前記チアゾール骨格を有する化合物がアルキル基またはアルコキシ基を置換基として持つことを特徴とする前記(9)に記載の有機半導体材料。

(12) 前記アルキル基が炭素原子数2～20の直鎖アルキル基であることを特徴とする前記(11)に記載の有機半導体材料。

(13)

前記チアゾール骨格を有する化合物の平均分子量が1000～20万であることを特徴

とする前記(9)～(12)のいずれか1項に記載の有機半導体材料。

[0046] 以下、本発明を更に詳しく説明する。

[0047] 前記一般式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、(4-4)、(10)、(11)、(12)、(13)において、Rは水素原子または置換基を表す。

[0048] 好ましい置換基の例としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロアリール基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピロリジル基、イミダゾリル基、モルホルル基、オキサゾリル基等)、アルコキシ基(例えば、メキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミ

ノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アミド基(例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素

原子、塩素原子、臭素原子等)、フッ化炭化水素基(例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペンタフルオロフェニル基等)、シアノ基、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等)等が挙げられ、これらの置換基は上記の置換基によって更に置換されていても、複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0049] 好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシアルキル基、アルキル基で置換されたアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルコキシカルボニル基が挙げられ、特に好ましくは炭素数5以上、20以下のアルキル基、もしくは同じ範囲の原子数を有する直鎖状アルコキシ基であり、更に好ましくは炭素数5以上、10以下の直鎖アルキル基である。

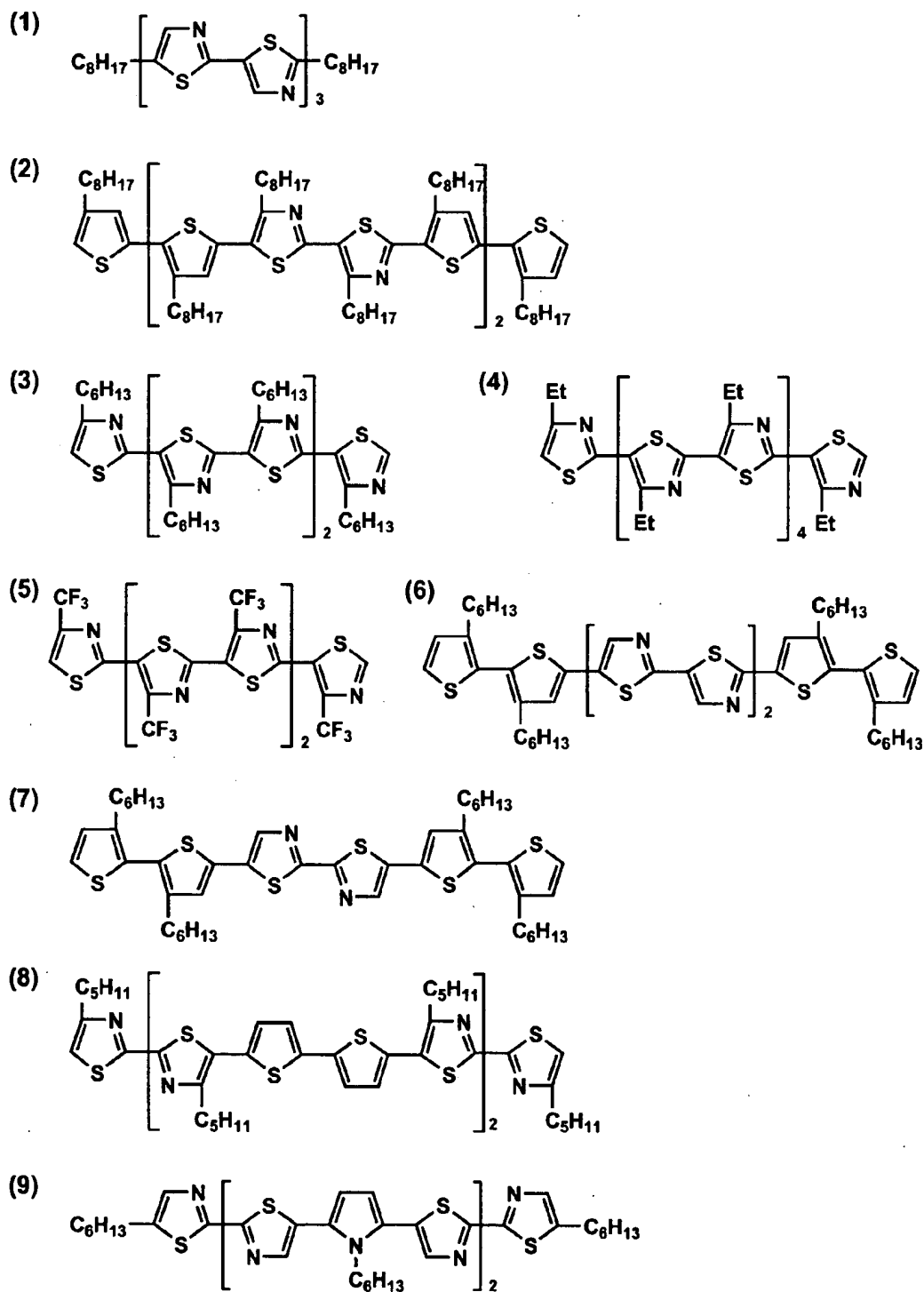
[0050] 前記一般式(1)、(1-3)、(1-4)、(2)、(2-3)、(2-4)、(3)、(3-3)、(3-4)、(4)、(4-3)、(4-4)、(10)における $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基が置換したユニットを表し、このユニットには、更に上記Rが置換していてもよい。 $A^3$ は二価の連結基を表し、好ましくは、例えば、アルキレン(メチレン、エチレン、ジアルキルメチレン、プロピレン、等)、アリーレン(フェニレン、ビフェニレン、フェナントレニレン、ジヒドロフェナントレニレン、フルオレニレン、オリゴアリーレン、等)、ジオキシアルキレン、ジオキシアリーレン、オリゴエチレンオキシド等を好ましい例として挙げることができる。

[0051] 前記一般式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)における $A^4$ 、 $A^5$ としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロアリール基(例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、キナゾリル基、フタラジル基等)が挙げられ、アリール基、ヘテロアリール基は、更に上記Rが置換していてもよい。

[0052] 以下に、前記一般式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4)、(4-1)、(4-2)、(4

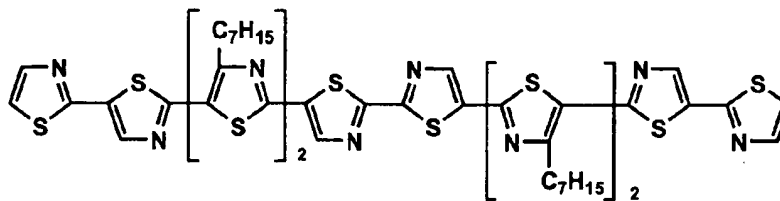


−3)、(4−4)、(10)の具体的化合物例を示すが、本発明における化合物がこれらに限定されるものではない。また、本発明のポリマーについては、その平均分子量をMとして構造式に併記した。平均分子量の測定にはゲル泳動クロマトグラフィーを用い、ポリスチレンを基準に用いた。

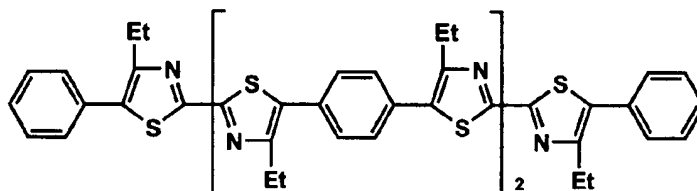


[0053]

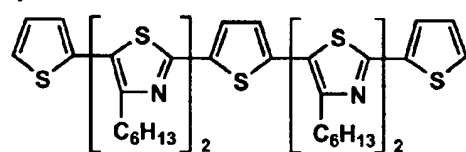
(10)



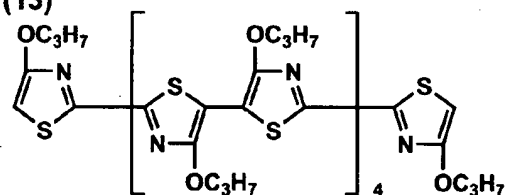
(11)



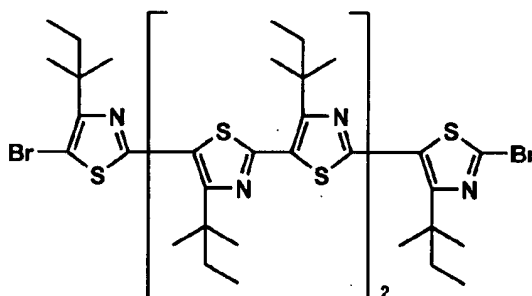
(12)



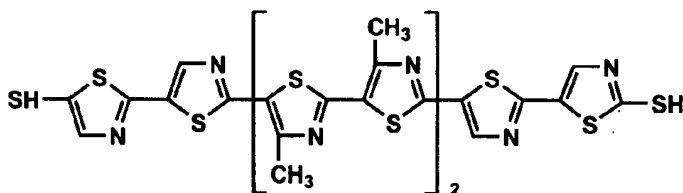
(13)



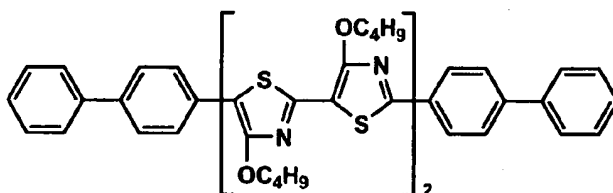
(14)



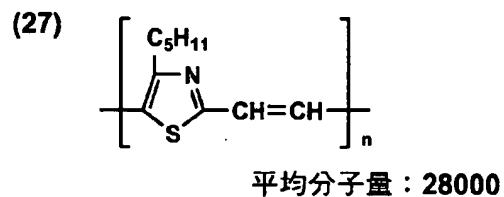
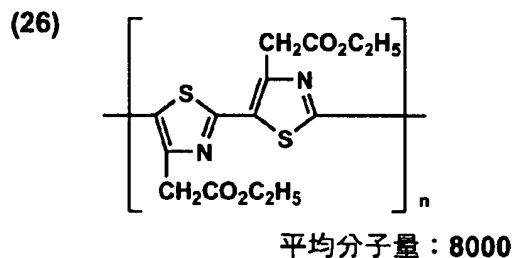
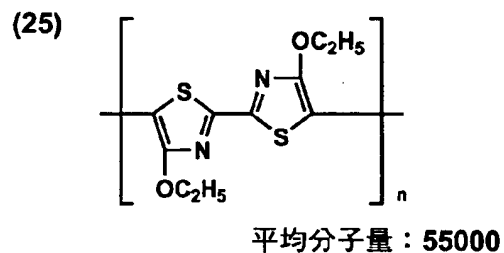
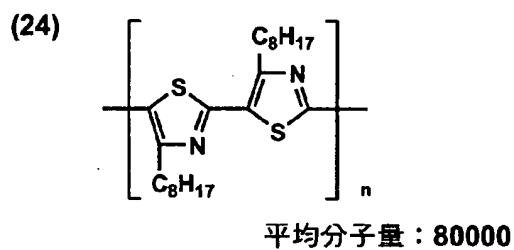
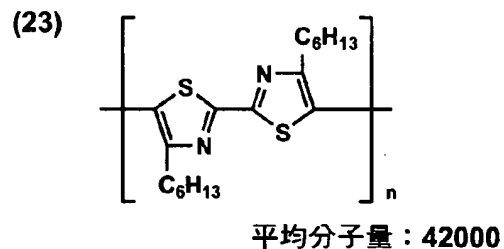
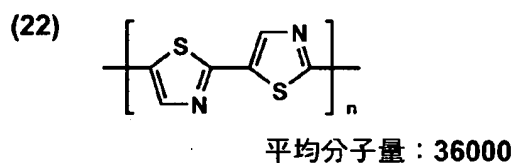
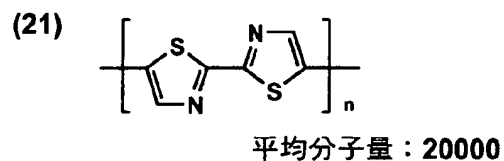
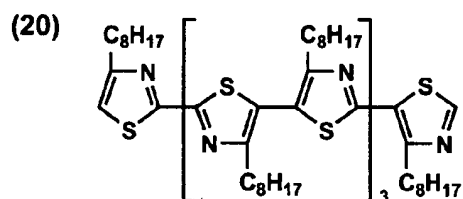
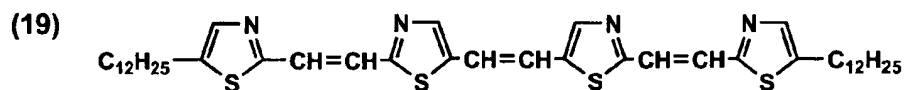
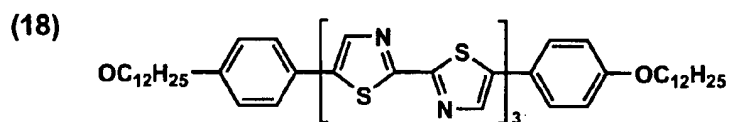
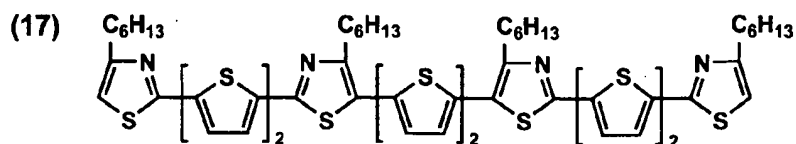
(15)



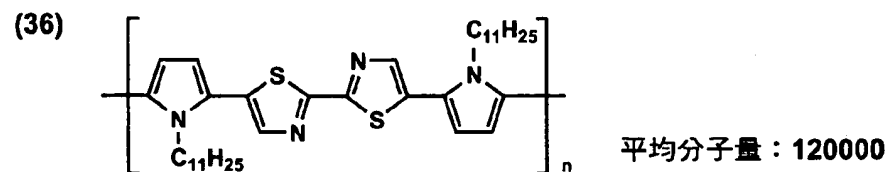
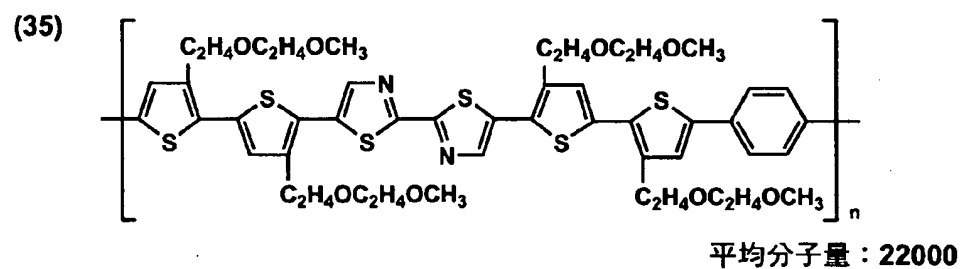
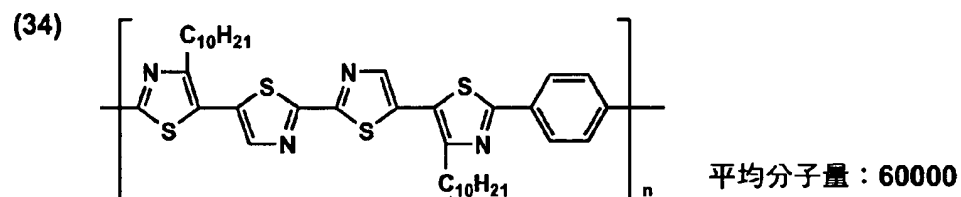
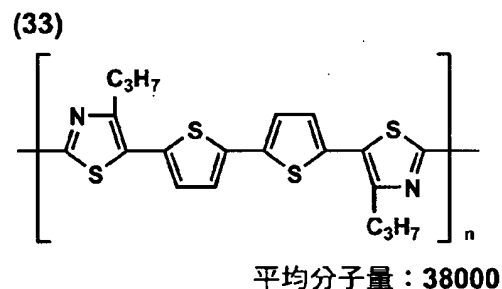
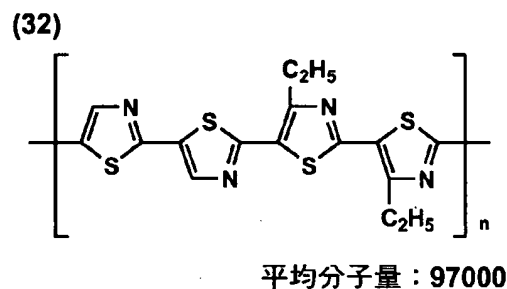
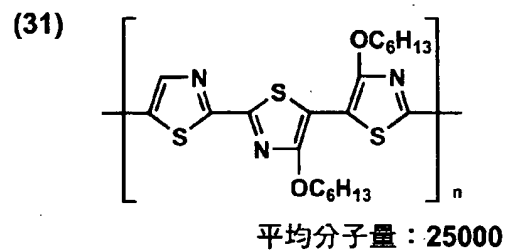
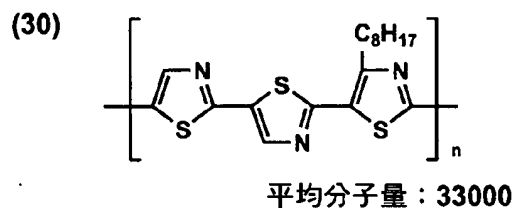
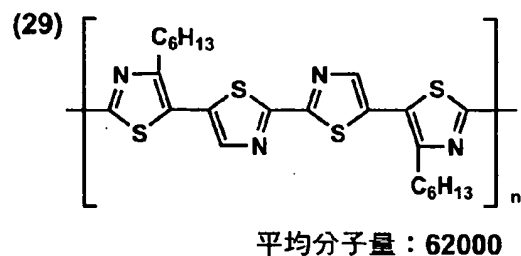
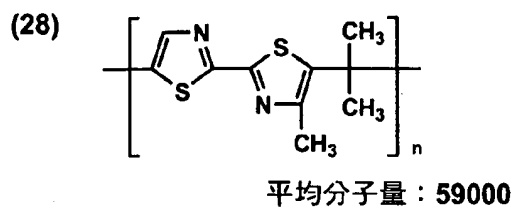
(16)



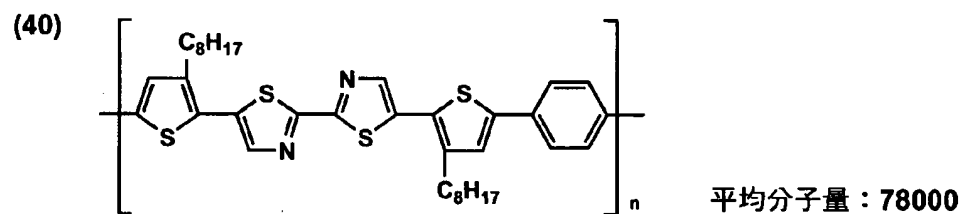
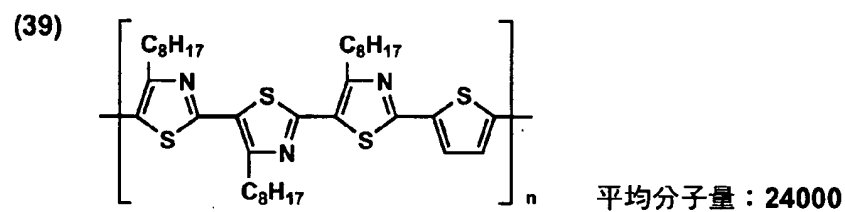
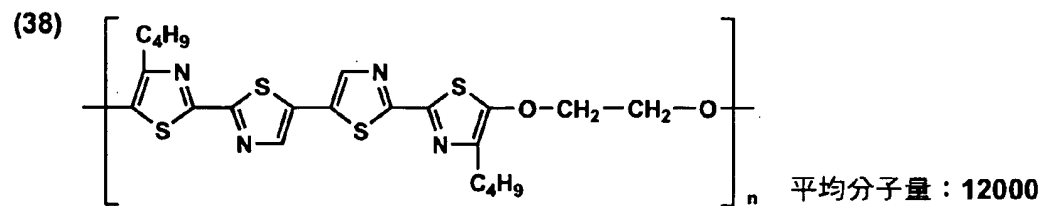
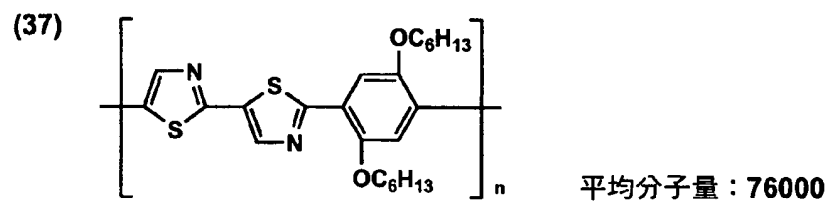
[0054]



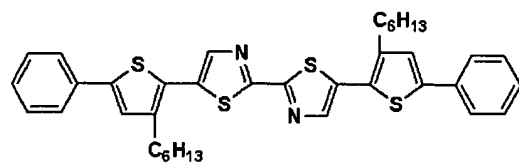
[0055]



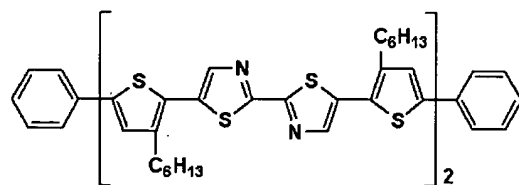
[0056]



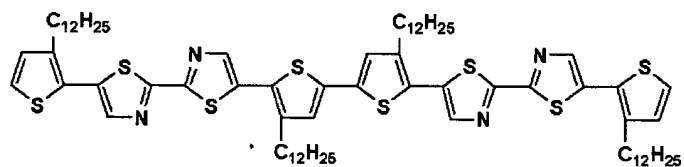
[0057] &lt;41&gt;



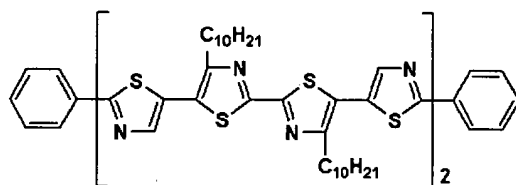
&lt;42&gt;



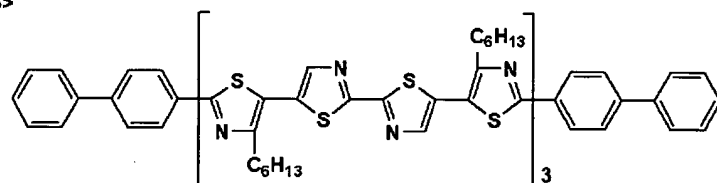
&lt;43&gt;



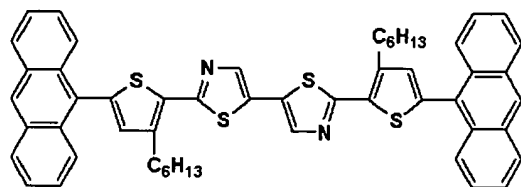
&lt;44&gt;



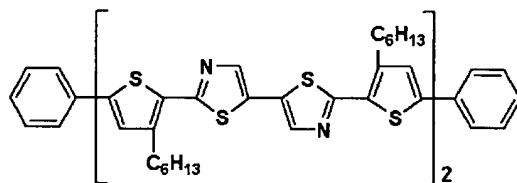
&lt;45&gt;



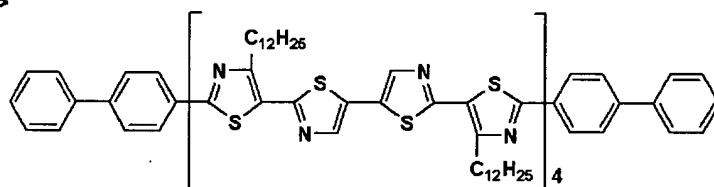
[0058] &lt;46&gt;



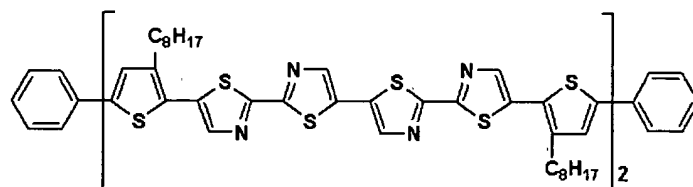
&lt;47&gt;



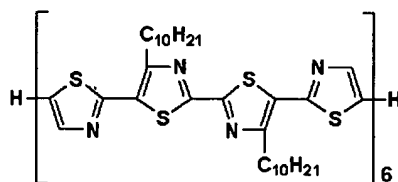
&lt;48&gt;



&lt;49&gt;



&lt;50&gt;

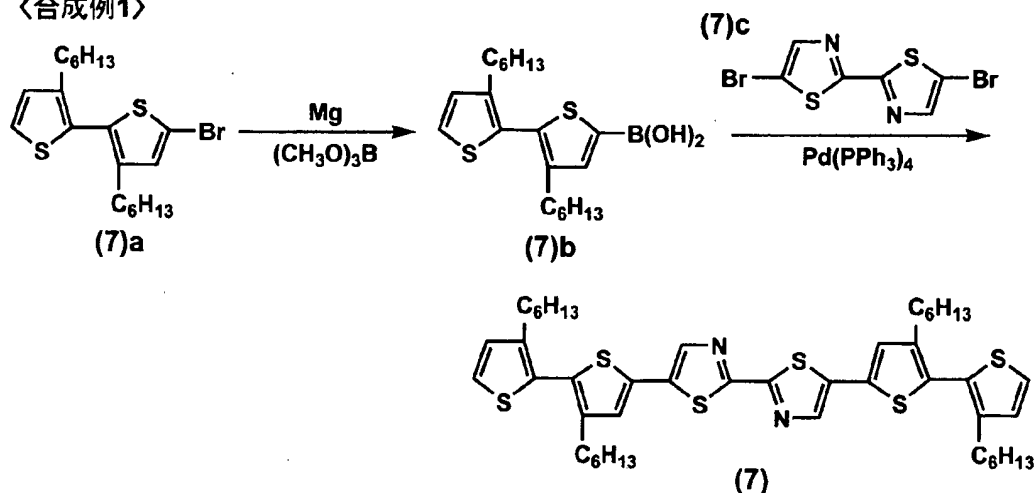


[0059] 以下、具体的化合物例のいくつかについて合成例を示すが、他も同様に合成することができる。

[0060] 合成例1(化合物(7)の合成)



## 〈合成例1〉



## [0061] (7)bの合成

200ml、3つ口フラスコにマグネシウム0.4g (10mmol)を加え系内を窒素置換した。更にテトラヒドロフラン40mlを添加し、攪拌下、(7)a (tetrahedron Lett., 37, 10, 1996, 1617-1620記載化合物) 4.1g (10mmol)のテトラヒドロフラン溶液20mlをゆっくり滴下した。得られた混合物を室温で2時間攪拌し、次に30分間還流した。その後反応液を $-70^\circ\text{C}$ 以下まで冷却し、トリメチルボロン酸エステル2.1g (20mmol)のテトラヒドロフラン溶液をゆっくり滴下し、滴下終了後同温度で2時間、室温で1時間攪拌した後、濃塩酸5.0mlを加え30分間攪拌した。攪拌終了後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。残留物をヘキサン50mlで分散洗浄し、送風乾燥し、白色結晶3.0gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 及びmassスペクトルで目的物と矛盾しないことを確認した。

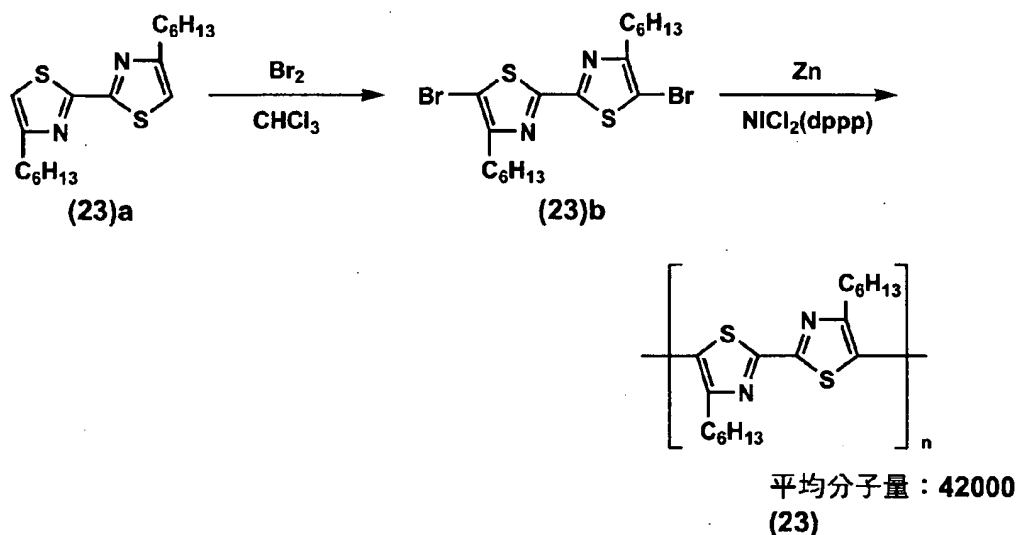
## [0062] (7)の合成

100ml、3つ口フラスコにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)0.3g及び(7)b、3.0g (7.9mmol)を加え系内を窒素置換した。更にテトラヒドロフラン30mlを添加し、攪拌下、(7)c (J. Mater. Chem., 11, 5, 2001, 1357-1363記載化合物) 1.1g (3.3mmol)のテトラヒドロフラン溶液10ml及び2mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液10mlを添加し10時間加熱還流した。反応終了後、室温にてケイソウ土ろ過を行い、ろ液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリー

エバポレーターで減圧濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色結晶2.2gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 及びmassスペクトルで目的物と矛盾しないことを確認した。

[0063] 合成例2(化合物(23)の合成)

〈合成例2〉



[0064] (23)bの合成

200ml、3つ口フラスコに(23)a(Helv. Chim. Acta., 27, 1944, 624参照)3.4g(10mmol)及びクロロホルム50mlを添加し、反応系を $5^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却し、臭素3.2g(20mmol)をゆっくりと滴下した。滴下終了後、室温で1時間攪拌した後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色固体4.0gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 及びmassスペクトルで目的物と矛盾しないことを確認した。

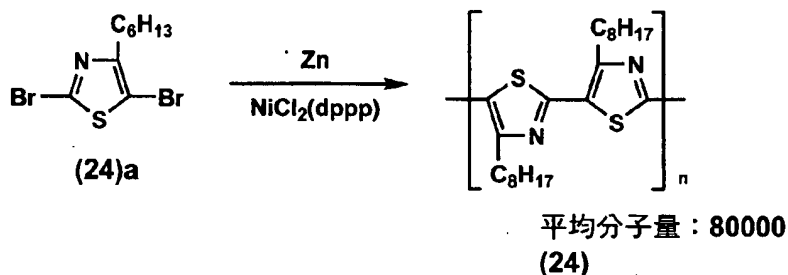
[0065] (23)の合成

窒素雰囲気下、Rieke Zinc(アルドリッチ社製、5g/100ml)のテトラヒドロフラン溶液11.6ml(8.8mmol)に、攪拌下に(23)b、4.0g(8.1mmol)のテトラヒドロフラン溶液20mlを滴下し、室温で1時間攪拌した。次に塩化1,2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンニッケル(II)0.05g(0.1mmol)のテトラヒドロフラン懸濁液30mlをゆっくりと添加し、反応混合物を $60^{\circ}\text{C}$ で3時間過熱後、2mol/Lの塩酸-メタノール

ール溶液中に注いだ。沈殿物をろ過し、加温したテトラヒドロフランに再溶解し、2mol/Lのアンモニア-メタノール溶液に注ぎ再沈殿させた。この操作を2回繰り返す、真空中、室温で一晩乾燥した。得られた沈殿物のGPC測定による分子量は42000であり、スペクトル特性、目的物の構造と矛盾しなかった。

[0066] 合成例3(化合物(24)の合成)

〈合成例3〉

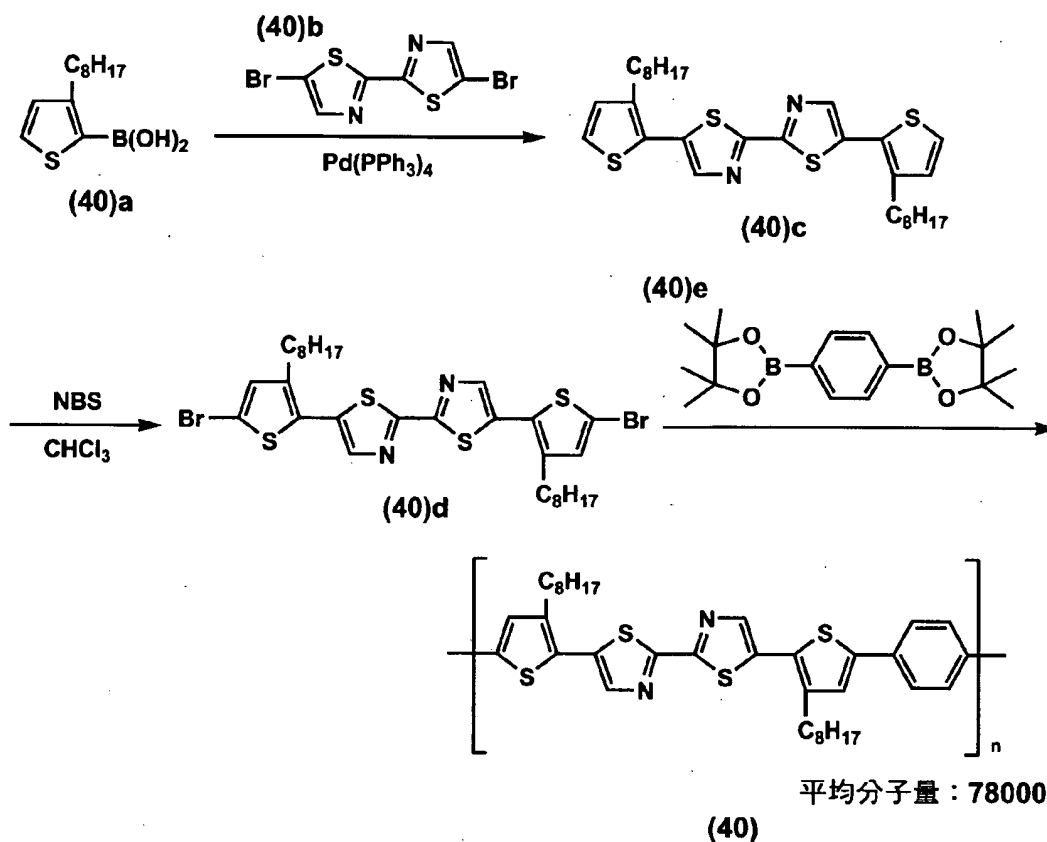


[0067] (24)の合成

窒素雰囲気下、Rieke Zinc(アルドリッチ社製、5g/100ml)のテトラヒドロフラン溶液14ml(11mmol)を加え、攪拌下に(24)a(J. Chem. Soc. Perkin Trans 1, 1981, 2335-2339参照) 3.3g(10mmol)のテトラヒドロフラン溶液20mlを滴下し、室温で1時間攪拌した。次に塩化1, 2-ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタンニッケル(II) 0.05g(0.1mmol)のテトラヒドロフラン懸濁液30mlをゆっくりと添加し、反応混合物を60℃で3時間過熱後、2mol/Lの塩酸-メタノール溶液中に注いだ。沈殿物をろ過し、加温したテトラヒドロフランに再溶解し、2mol/Lのアンモニア-メタノール溶液に注ぎ再沈殿させた。この操作を2回繰り返す、真空中、室温で一晩乾燥した。得られた沈殿物のGPC測定による分子量は80000であり、スペクトル特性は目的物の構造と矛盾しなかった。

[0068] 合成例4(化合物(40)の合成)

## 〈合成例4〉



## [0069] (40)cの合成

200ml、3つ口フラスコにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.5g及び(40)a (Magn. Reson. Chem., 39, 2, 2001, 57-67記載化合物) 5.3g (22 mmol)を加え、系内を窒素置換した。更にテトラヒドロフラン50mlを添加し、攪拌下、(40)b (J. Mater. Chem., 11, 5, 2001, 1357-1363記載化合物) 3.3g (10 mmol)のテトラヒドロフラン溶液20mlを添加し10時間加熱還流した。反応終了後、室温にてケイソウ土ろ過を行い、ろ液を飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色結晶4.3gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 及びmassスペクトルで目的物と矛盾しないことを確認した。

## [0070] (40)dの合成

200ml、3つ口フラスコに(40)c、4.3g (7.7 mmol)及びクロロホルム50mlを添加し、反応系を $5^\circ\text{C}$ 以下まで冷却し、N-ブロモスクシンイミド3.0g (10 mmol)を少量ず

つ添加した。添加終了後、室温で1時間攪拌し、続いて飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。残留物をカラムクロマトグラフィーで精製し、黄色固体4.5gを得た。 $^1\text{H-NMR}$ 及びmassスペクトルで目的物と矛盾しないことを確認した。

[0071] (40)の合成

(40)d、4.5g(6.3mmol)及び(40)e、2.1g(6.3mmol)をトルエン(50ml)に溶解し、窒素下においてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.14g)、Aliqart336(アルドリッチ)2.0gのトルエン溶液20ml、及び2mol/Lの炭酸ナトリウム水溶液(20ml)を加えた。この混合液を激しく攪拌し、48時間過熱還流した。粘稠な反応液をメタノール(500ml)に注ぎ沈殿物を得た。この沈殿物をろ過し、トルエンを用いたソックスレー抽出で精製し、メタノールから再沈殿させ、真空オーブンにて60℃で一晩乾燥させた。得られた沈殿物のGPC測定による分子量は78000であり、スペクトル特性は目的物の構造と矛盾しなかった。

[0072] その他の化合物も同様な方法あるいは公知の方法によって製造することが可能である。

[0073] 本発明の有機半導体は有機薄膜トランジスタ素子の活性層に設置することにより、良好に駆動するトランジスタ装置を提供することができる。

[0074] 有機薄膜トランジスタは、支持体上に有機半導体チャネル(活性層)で連結されたソース電極とドレイン電極を有し、その上にゲート絶縁層を介してゲート電極を有するトップゲート型と、支持体上にまずゲート電極を有し、ゲート絶縁層を介して有機半導体チャネルで連結されたソース電極とドレイン電極を有するボトムゲート型に大別される。

[0075] 本発明の化合物を有機薄膜トランジスタ素子の活性層に設置するには、真空蒸着により基板上に設置することもできるが、適切な溶剤に溶解し必要に応じ添加剤を加えて調製した溶液をキャストコート、スピコート、印刷、インクジェット法、アブレーション法等によって基板上に設置するのが好ましい。この場合、本発明の有機半導体を溶解する溶剤は、該有機半導体を溶解して適切な濃度の溶液が調製できるものであれば格別の制限はないが、具体的にはジエチルエーテルやジイソプロピルエーテル

等の鎖状エーテル系溶媒、テトラヒドロフランやジオキサンなどの環状エーテル系溶媒、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルムや1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系溶媒、トルエン、o-ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、m-クレゾール等の芳香族系溶媒、N-メチルピロリドン、2硫化炭素等を挙げることができる。

[0076] 本発明において、ソース電極、ドレイン電極及びゲート電極を形成する材料は導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ(ITO)、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロール、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

[0077] 電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。更に導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印

刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

- [0078] ゲート絶縁層としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好ましい。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。
- [0079] 上記皮膜の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。
- [0080] ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えば、アルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法とゾルゲル法である。
- [0081] 大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406号、同11-133205号、特開2000-121804号、同2000-147209号、同2000-185362号の各公報等に記載されている(以下、大気圧プラズマ法とも称する)。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することができる。
- [0082] また有機化合物皮膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成

分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。有機化合物皮膜の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。無機酸化物皮膜と有機酸化物皮膜は積層して併用することができる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm〜3 $\mu$ m、好ましくは100nm〜1 $\mu$ mである。

[0083] また支持体はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えば、プラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート(PC)、セルローストリアセテート(TAC)、セルロースアセテートプロピオネート(CAP)等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

[0084] 以下に、本発明に係る有機半導体材料からなる有機薄膜を用いた電界効果トランジスタについて説明する。

[0085] 図1(a)〜図1(f)は、本発明の有機半導体材料を用いた電界効果トランジスタの概略構成例を示す。図1(a)は、支持体6上に金属箔等によりソース電極2、ドレイン電極3を形成し、両電極間に本発明の半導体材料からなる有機半導体層1を形成し、その上に絶縁層5を形成し、更にその上にゲート電極4を形成して電界効果トランジスタを形成したものである。図1(b)は、有機半導体層1を、図1(a)では電極間に形成したものを、コート法等を用いて電極及び支持体表面全体を覆うように形成したものを表す。図1(c)は、支持体6上に先ずコート法等を用いて、有機半導体層1を形成し、その後ソース電極2、ドレイン電極3、絶縁層5、ゲート電極4を形成したものを表す。

[0086] 図1(d)は、支持体6上にゲート電極4を金属箔等で形成した後、絶縁層5を形成し、その上に金属箔等で、ソース電極2及びドレイン電極3を形成し、該電極間に本発明の半導体材料により形成された有機半導体層1を形成する。その他図1(e)、図1(f)



f)に示すような構成を取ることできる。

## 実施例

[0087] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

### [0088] 実施例1

ゲート電極としての比抵抗 $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ のSiウェハーに、厚さ $2000\text{\AA}$ の熱酸化膜を形成してゲート絶縁層とした後、オクタデシルトリクロロシランによる表面処理を行った。比較化合物(1)(ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(regioregular、アルドリッチ社製、平均分子量89000、PHT))のクロロホルム溶液をアプリケーターを用いて塗布し、自然乾燥することによりキャスト膜(厚さ $50\text{nm}$ )を形成して、窒素雰囲気下で $50^\circ\text{C}$ 、30分間の熱処理を施した。更に、この膜の表面にマスクを用いて金を蒸着してソースおよびドレイン電極を形成した。ソースおよびドレイン電極は幅 $100\mu\text{m}$ 、厚さ $200\text{nm}$ で、チャンネル幅 $W=3\text{mm}$ 、チャンネル長 $L=20\mu\text{m}$ の有機薄膜トランジスタ素子1を作製した。

[0089] 比較化合物(1)を比較化合物(2)(ペンタセン、アルドリッチ社製市販試薬を昇華精製して用いた)に代えた他は、有機薄膜トランジスタ素子1と同様の方法で、有機薄膜トランジスタ素子2を作製した。

[0090] 更に、比較化合物(1)を表1に示した本発明の具体的化合物に代えた他は、有機薄膜トランジスタ素子1と同様の方法で有機薄膜トランジスタ素子3-8を作製した。

[0091] 以上のように作製した有機薄膜トランジスタ素子1及び3-8は、pチャンネルのエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示した。更に、有機薄膜トランジスタ素子1-8について、I-V特性の飽和領域から、キャリア移動度とON/OFF比(ドレインバイアス $-50\text{V}$ とし、ゲートバイアス $-50\text{V}$ および $0\text{V}$ にしたときのドレイン電流値の比率)を求めた。また得られた素子を大気中で1ヶ月放置し、再度キャリア移動度とON/OFF比を求めた。結果を表1に示す。

[0092] [表1]

TFT 素子	化合物	作成直後		1ヶ月放置後		備考
		移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )	ON/OFF 比	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )	ON/OFF 比	
1	比較化合物(1)	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^1$	比較例
2	比較化合物(2)	$3.2 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^1$	測定不能	測定不能	比較例
3	(2)	$2.1 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^3$	本発明
4	(3)	$1.8 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^3$	$1.0 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^3$	本発明
5	(7)	$2.8 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^3$	本発明
6	(8)	$3.0 \times 10^{-2}$	$4.6 \times 10^3$	$2.4 \times 10^{-2}$	$2.8 \times 10^3$	本発明
7	(13)	$2.0 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^3$	$1.2 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^3$	本発明
8	(20)	$1.7 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^3$	本発明

[0093] 表1より、本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、トランジスタとしての特性が良好であり、更に経時劣化が抑えられていることが分かった。また、比較化合物(2) (ペンタセン)を用いた有機トランジスタ素子2の結果は、塗布による薄膜形成によつては活性層として機能するペンタセン薄膜を得がたいことが明確に示されているが、本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、塗布による薄膜形成で良好なトランジスタとしての特性を示すことが分かった。

#### [0094] 実施例2

実施例1の比較化合物(2)を比較化合物(3) (米国特許出願公開第2003/164495号明細書、例示化合物(3))に代えた他は、実施例1の有機薄膜トランジスタ素子1と同様の方法で、有機薄膜トランジスタ素子11を作製した。

[0095] 更に、比較化合物(1)を表2に示した本発明の具体的化合物に代えた他は、有機薄膜トランジスタ素子1と同様の方法で、有機薄膜トランジスタ素子12～17を作製した。

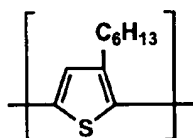
[0096] 以上のように作製した有機薄膜トランジスタ素子11～17は、pチャネルのエンハンスメント型FETの良好な動作特性を示した。更に、有機薄膜トランジスタ素子11～17について、I-V特性の飽和領域から、キャリア移動度とON/OFF比(ドレインバイアス-50Vとし、ゲートバイアス-50Vおよび0Vにしたときのドレイン電流値の比率)を求めた。また得られた素子を大気中で1ヶ月放置し、再度キャリア移動度とON/OFF比を求めた。結果を表2に示す。

[0097] [表2]

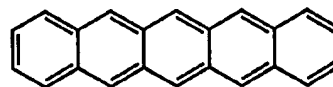
TFT 素子	化合物	作成直後		1ヶ月放置後		備考
		移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )	ON/OFF 比	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vsec}$ )	ON/OFF 比	
1	比較化合物(1)	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^1$	比較例
11	比較化合物(3)	$6.8 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^5$	$1.5 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^4$	比較例
12	(23)	$6.7 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^5$	$5.6 \times 10^{-2}$	$5.7 \times 10^5$	本発明
13	(24)	$7.9 \times 10^{-2}$	$4.9 \times 10^5$	$6.2 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^5$	本発明
14	(29)	$9.1 \times 10^{-2}$	$8.1 \times 10^5$	$6.8 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^5$	本発明
15	(32)	$8.8 \times 10^{-2}$	$7.3 \times 10^5$	$7.5 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^5$	本発明
16	(34)	$7.2 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^5$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^5$	本発明
17	(40)	$7.7 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^{-2}$	$5.9 \times 10^5$	本発明

[0098]

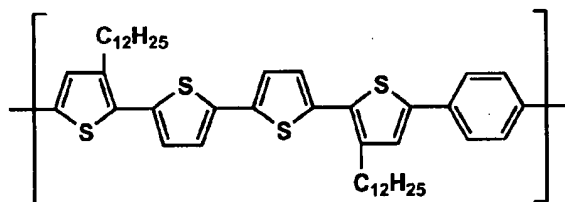
比較化合物(1)



比較化合物(2)



比較化合物(3)



[0099] 表2より、本発明の有機薄膜トランジスタ素子はトランジスタとしての特性が良好であり、更に経時劣化が抑えられていることが分かった。

#### [0100] 実施例3

実施例1の比較化合物(1)を表3に示した本発明の具体的化合物に代えた他は、実施例1の有機薄膜トランジスタ素子1と同様の方法で有機薄膜トランジスタ素子21～25を作成した。実施例1と同様の評価を行った結果を表3に示す。

[0101] [表3]

TFT 素子	化合物	作成直後		1ヵ月後放置後		備考
		移動度	ON/OFF 比	移動度	ON/OFF 比	
1	比較化合物(1)	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^1$	比較例
2	比較化合物(2)	$3.2 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^1$	測定不明	測定不能	比較例
21	41	$8.5 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^4$	$6.1 \times 10^{-2}$	$8.9 \times 10^3$	本発明
22	42	$1.8 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^5$	$1.1 \times 10^{-1}$	$9.9 \times 10^4$	本発明
23	46	$7.0 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^5$	$5.8 \times 10^{-2}$	$7.2 \times 10^4$	本発明
24	47	$2.0 \times 10^{-1}$	$2.1 \times 10^5$	$1.7 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^5$	本発明
25	48	$9.3 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^4$	$5.5 \times 10^{-2}$	$4.5 \times 10^4$	本発明

[0102] 表3により本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、トランジスタとしての特性が良好であることがわかった。

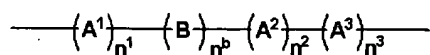
### 産業上の利用可能性

[0103] 本発明により、キャリア移動度が高く、保存性の優れた有機半導体材料、これを用いた有機トランジスタ、電界効果トランジスタ及びスイッチング素子を提供することができた。また、本発明の有機トランジスタはゲート電圧を変化させた際の最大電流値と最小電流値の比、即ちON/OFF比を大きくすることができた。

## 請求の範囲

- [1] 下記一般式(10)で表される部分構造を持つ化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

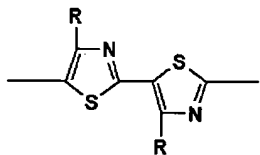
一般式(10)



(式中、Bはチアゾール環をもつユニットを表し、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $\text{A}^3$ は二価の連結基を表し、 $n^b$ は1～20の整数を表し、 $n^1$ 、 $n^2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n^3$ は0～10の整数を表す。)

- [2] 一般式(10)に於いて、Bが一般式(11)で表されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体材料。

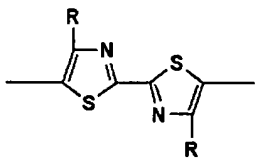
一般式(11)



(式中、Rは水素原子または置換基を表す。)

- [3] 一般式(10)に於いて、Bが一般式(12)で表されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体材料。

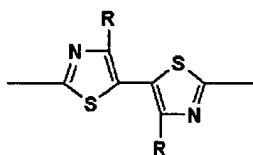
一般式(12)



(式中、Rは水素原子または置換基を表す。)

- [4] 一般式(10)に於いて、Bが一般式(13)で表されることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の有機半導体材料。

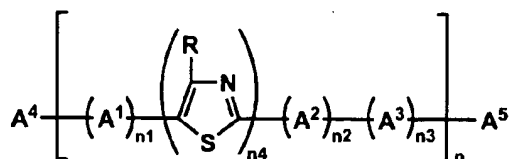
一般式(13)



(式中、Rは水素原子または置換基を表す。)

- [5] 一般式(10)に於いて、Bが連続するチアゾール環を持つユニットであり、 $n_1$ または $n_2$ または $n_3$ の少なくとも一つが1以上の整数であることを特徴とする請求項1に記載の有機半導体材料。
- [6] 請求の範囲第1項に記載の有機半導体を活性層に用いることを特徴とする有機トランジスタ。
- [7] 有機電荷輸送性材料と該有機電荷輸送性材料に直接または間接に接するゲート電極から構成され、該ゲート電極及び該有機電荷輸送性材料間に電圧を印加することで、該有機電荷輸送性材料中の電流を制御する電界効果トランジスタに於て、該有機電荷輸送性材料が請求の範囲第1項に記載の有機半導体材料であることを特徴とする電界効果トランジスタ。
- [8] 請求の範囲第7項に記載の電界効果トランジスタを用いることを特徴とするスイッチング素子。
- [9] 下記一般式(1)、(1-1)、(1-2)、(1-3)、(1-4)、(2)、(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)、(3)、(3-1)、(3-2)、(3-3)、(3-4)、(4)、(4-1)、(4-2)、(4-3)、または、(4-4)で表されるチアゾール骨格を有する化合物を含有することを特徴とする有機半導体材料。

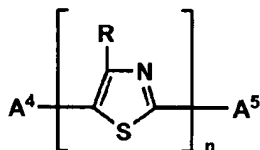
一般式(1)



(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し

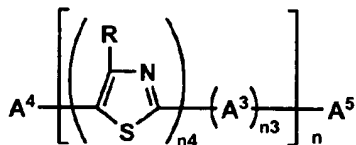
、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n^1$ 、 $n^2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n^3$ は0～10の整数を表し、 $n^4$ は1～20の整数を表す。)

一般式(1-1)



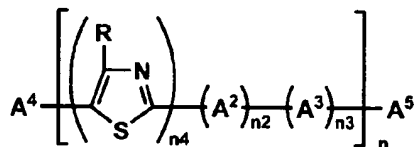
(式中、 $R$ は水素原子または置換基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

一般式(1-2)



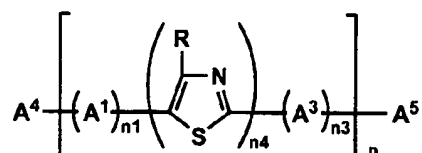
(式中、 $R$ は水素原子または置換基を表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n^3$ は1～10の整数を表し、 $n^4$ は1～20の整数を表す。)

一般式(1-3)



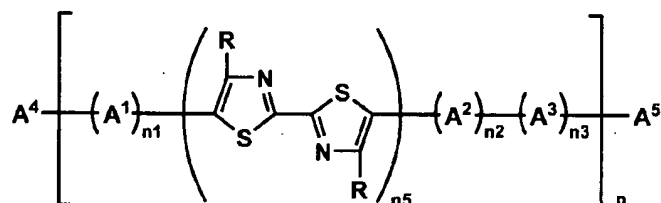
(式中、 $R$ は水素原子または置換基を表し、 $A^2$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n^2$ は1～20の整数を表し、 $n^3$ は0～10の整数を表し、 $n^4$ は1～20の整数を表す。)

## 一般式(1-4)



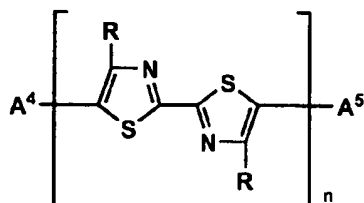
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n1$ は1～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n4$ は1～20の整数を表す。)

## 一般式(2)



(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表す。)

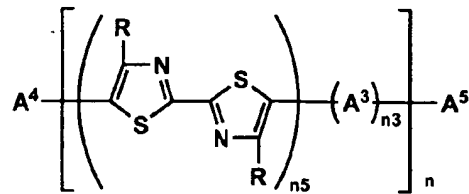
## 一般式(2-1)



(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表す。)

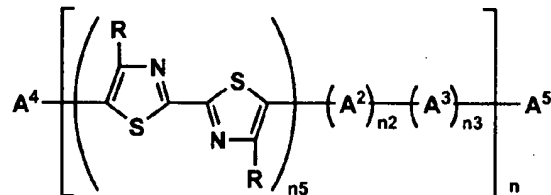


## 一般式(2-2)



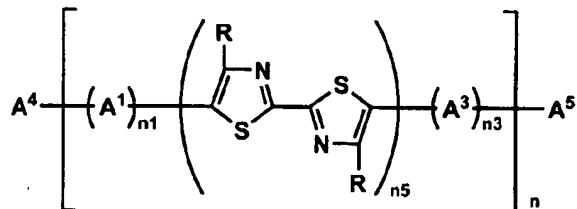
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n3$ は1～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表す。)

## 一般式(2-3)



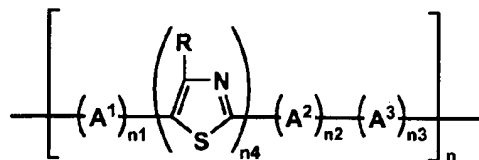
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^2$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n2$ は1～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表す。)

## 一般式(2-4)



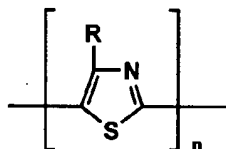
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^3$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^4$ 、 $A^5$ は置換基を表し、 $n$ は1～10の整数を表し、 $n1$ は1～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表す。)

## 一般式(3)



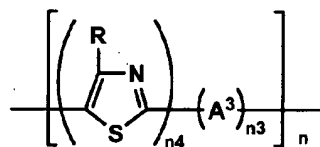
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n4$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-1)



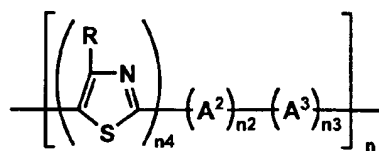
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-2)



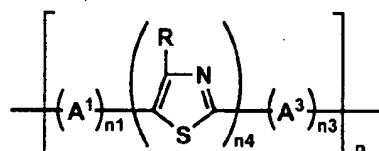
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n3$ は1～10の整数を表し、 $n4$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-3)



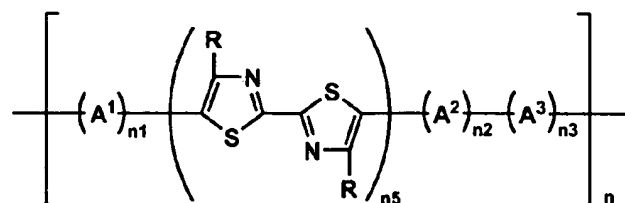
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^2$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n2$ は1～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n4$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(3-4)



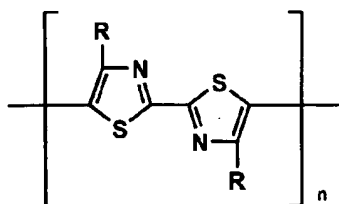
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n1$ は1～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n4$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4)



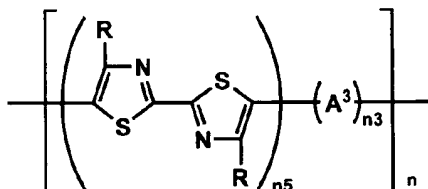
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ 、 $A^2$ はそれぞれ独立にアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n1$ 、 $n2$ はそれぞれ独立に0～20の整数を表し、 $n3$ は0～10の整数を表し、 $n5$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4-1)



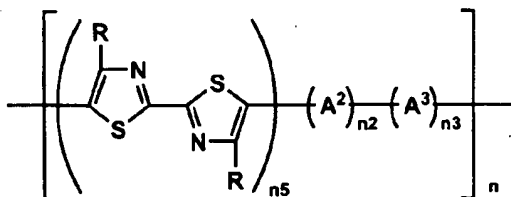
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4-2)



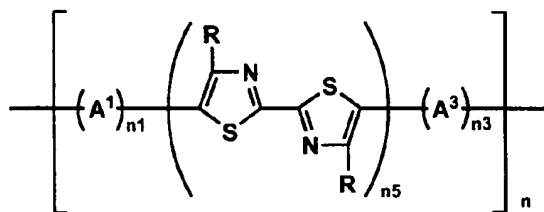
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n3は1～10の整数を表し、n5は1～20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

## 一般式(4-3)



(式中、Rは水素原子または置換基を表し、A<sup>2</sup>はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、A<sup>3</sup>は二価の連結基を表し、n2は1～20の整数を表し、n3は0～10の整数を表し、n5は1～20の整数を表し、nはポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。)

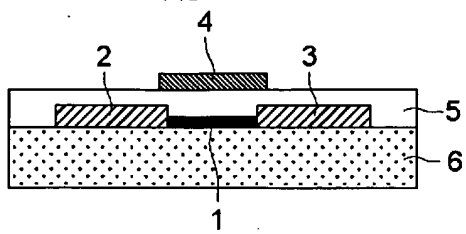
一般式(4-4)



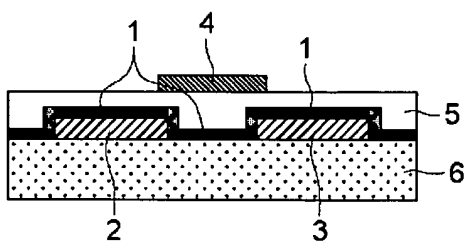
(式中、Rは水素原子または置換基を表し、 $A^1$ はアルキル基を置換基として持つユニットを表し、 $A^3$ は二価の連結基を表し、 $n_1$ は1～20の整数を表し、 $n_3$ は0～10の整数を表し、 $n_5$ は1～20の整数を表し、 $n$ はポリマー中の繰り返しモノマーセグメントの数または重合度を表す。

- [10] 前記チアゾール骨格を有する化合物がポリマーであることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の有機半導体材料。
- [11] 前記チアゾール骨格を有する化合物がアルキル基またはアルコキシ基を置換基として持つことを特徴とする請求の範囲第9項に記載の有機半導体材料。
- [12] 前記アルキル基が炭素原子数2～20の直鎖アルキル基であることを特徴とする請求の範囲第11項に記載の有機半導体材料。
- [13] 前記チアゾール骨格を有する化合物の平均分子量が1000～20万であることを特徴とする請求の範囲第9項に記載の有機半導体材料。

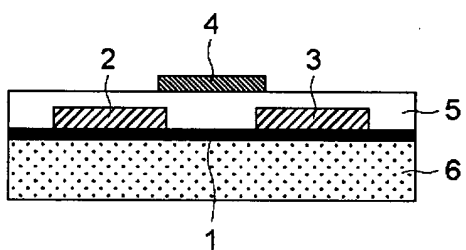
[図1(a)]



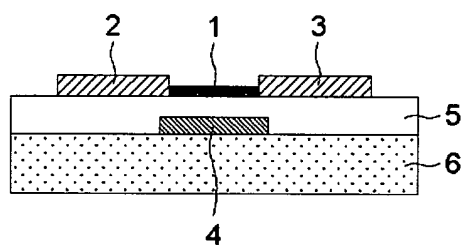
[図1(b)]



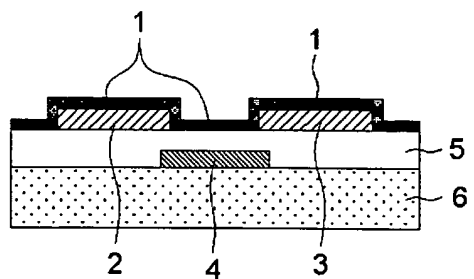
[図1(c)]



[図1(d)]



[図1(e)]



[図1(f)]

